

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Mathieu PINAULT et al.

Serial No. : 10/024,500 *pch*

Filed : December 21, 2001

For : PROCESS FOR TREATMENT OF C4 HYDROCARBONS THAT COMPRISE
BUTADIENE AND ACETYLENE COMPOUNDS THAT COMPRISE
STAGES FOR DISTILLATION AND SELECTIVE HYDROGENATION

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D. C. 20231

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s),
benefit of priority of each of which is claimed under U.S.C. § 119:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO.</u>	<u>FILING DATE</u>
France	00/16.726	December 21, 2000

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is hereby authorized to charge fees under 37 CFR 1.16 and 1.17 which may be required to facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account #13-3402.

Respectfully submitted,

I. William Millen
Registration No. 19,544
Attorney for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO
& BRANIGAN, P.C.
Arlington Courthouse Plaza I
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400
Arlington, Virginia 22201
Telephone: (703) 243-6333
Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.: PET-1975

Date: April 4, 2002

1764
#5
-27 02
RECEIVED
APR 8 - 2002
TC 1700





RECEIVED
APR 8 - 2002
TC 1700

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE





26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



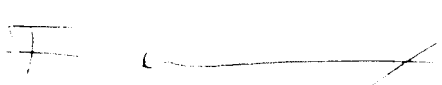

N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W - 260899

REMISE DES PIÈCES DATE 21 DEC 2000 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0016726 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 21 DEC. 2000 PAR L'INPI		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE FRANCOIS ANDREEFF Ingénieur en Chef au Département Brevets INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE 1 et 4 avenue de Bois-Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX FRANCE	
Vos références pour ce dossier (facultatif)			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date ____/____/____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date ____/____/____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE TRAITEMENT D'HYDROCARBURES C4 COMPORTANT DU BUTADIENE ET DES COMPOSES ACETYLENIQUES COMPRENANT DES ETAPES DE DISTILLATION ET D'HYDROGENATION SELECTIVE			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique		Organisme professionnel	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	1 et 4 avenue de Bois-Préau	
	Code postal et ville	92852	RUEIL MALMAISON CEDEX
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01 47 52 60 00	
N° de télécopie (facultatif)		01 47 52 70 03	
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE 21 DEC 2000 LIEU 75 INPI PARIS		Réservé à l'INPI	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		0016726	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		HC/GV - 04	
6 MANDATAIRE			
Nom		ANDREEFF	
Prénom		François	
Cabinet ou Société		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	1 et 4 avenue de Bois-Préau	
	Code postal et ville	92852	RUEIL MALMAISON CEDEX
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé « Suite », indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE Département Brevets 			

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Petersburg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 1134 06/87

Vos références pour ce dossier (facultatif)		HC/GV - 04	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0016726	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE DE TRAITEMENT D'HYDROCARBURES C4 COMPORTANT DU BUTADIENE ET DES COMPOSES ACÉTYLENIQUES COMPRENANT DES ÉTAPES DE DISTILLATION ET D'HYDROGENATION SELECTIVE			
LE(S) DEMANDEUR(S) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		PINAULT	
Prénoms		Mathieu	
Adresse	Rue	12 rue Victor Sardou	
	Code postal et ville	69007	LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		COUPARD	
Prénoms		Vincent	
Adresse	Rue	84 rue Paul Bert	
	Code postal et ville	69007	LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		BOYER	
Prénoms		Christophe	
Adresse	Rue	66 rue des Gobins	
	Code postal et ville	69390	CHARLY
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE Département Brevets FRANÇOIS ANDREEFF Ingénieur en Chef	

L'invention concerne un procédé de traitement d'une charge comportant des hydrocarbures à au moins 4 atomes de carbone par molécule, fortement insaturés. Elle s'applique en particulier à la purification d'une coupe oléfinique contenant du butadiène en majeure partie, notamment du butadiène 1,3, produit hautement valorisable en tant que matière première des élastomères.

Cette coupe contient aussi des impuretés acétyléniques, du vinylacétylène (VAC), de l'éthylacétylène (ETAC), à hauteur généralement de 1 à 2 % qui créent des dysfonctionnements dans les procédés de polymérisation dus à la présence de gommes que ces composés ont tendance à créer et qui doivent donc être éliminés.

Pour éliminer les composés acétyléniques, il est connu de les hydrogéner en présence d'un catalyseur contenant un métal noble du groupe VIII du tableau périodique des éléments, seul ou avec des promoteurs, déposé sur un support tel que l'alumine ou la silice.

C'est ainsi que dans les principaux procédés d'hydrogénation des composés acétyléniques, il se forme des oligomères (principalement des dimères et des trimères) dans le réacteur d'hydrogénation qu'il faut ensuite séparer du butadiène.

Le réacteur d'hydrogénation peut être installé en amont de la colonne de débutanisation. Dans ces conditions, le rapport de compositions acétyléniques sur butadiènes est très faible dans la charge et l'hydrogénation sélective de ces composés est difficile à effectuer entraînant des pertes en butadiène relativement élevées.

Selon une autre variante de l'art antérieur, la charge à traiter peut être introduite dans un débutaniseur. Les composés C4 et acétyléniques sont récupérés en tête du débutaniseur, puis hydrogénés dans un réacteur. L'effluent d'hydrogénation est distillé à nouveau dans une autre colonne de distillation. La coupe C4 purifiée est récupérée en tête de colonne de distillation alors que les oligomères obtenus en fond de ladite colonne sont récupérés.

Certes, les composés acétyléniques ont été concentrés dans le débutaniseur puisque les C5 ont été séparés en fond mais le procédé global nécessite une colonne supplémentaire de distillation, ce qui augmente les coûts d'investissement et de fonctionnement. De plus, le rapport acétyléniques sur butadiènes est inchangé par rapport à la variante précédente.

Par ailleurs, le brevet US 5 866 734 décrit un procédé d'hydrogénation d'une coupe C4 oléfinique contenant majoritairement du butadiène et des composés acétyléniques de façon

à hydrogéner de manière sensiblement totale les composés à doubles liaisons multiples et triples liaisons sans perte d'hydrocarbures insaturés à une double liaison, la réaction pouvant avoir lieu dans une colonne de distillation catalytique.

- 5 Un des objets de l'invention est de remédier aux inconvénients de l'art antérieur.

- Un autre objet est d'hydrogéner sélectivement les composés acétyléniques contenus dans une coupe C4 en présence d'hydrogène sans pour autant entraîner des pertes en butadiènes trop importantes et à un coût le plus faible possible. Un autre objet est de purifier
- 10 une coupe très riche en butadiène tout en minimisant au maximum les pertes en butadiène liées à la distillation et l'hydrogénation de ladite coupe.

- De manière précise, l'invention concerne un procédé de traitement d'une charge comportant des hydrocarbures à au moins 4 atomes de carbone par molécule, ladite charge comportant
- 15 des composés diéniques et principalement du butadiène ainsi que des composés acétyléniques en proportion mineure, ledit procédé comportant une étape de distillation de la charge introduite dans une zone de distillation qui comprend une zone de rectification et une zone d'épuisement et au moins une étape d'hydrogénation des composés acétyléniques dans au moins une zone d'hydrogénation à au moins un lit catalytique dans des conditions
- 20 d'hydrogénation appropriées en présence d'un gaz contenant de l'hydrogène, le procédé étant caractérisé en ce que l'on soutire latéralement en phase liquide une partie de la charge circulant dans la zone de distillation enrichie en composés acétyléniques, à la hauteur d'un niveau de soutirage approprié dans la zone de distillation et de préférence dans la zone d'épuisement, on réalise l'étape d'hydrogénation dans la zone d'hydrogénation qui est
- 25 externe à la zone de distillation, on produit un effluent d'hydrogénation appauvri en composés acétyléniques et enrichi en oligomères et on recycle ledit effluent d'hydrogénation dans la zone de rectification, le procédé étant en outre caractérisé en ce que l'on récupère en tête de la zone de distillation une coupe C4 comportant sensiblement tout le butadiène et appauvrie en composés acétyléniques et en fond de la zone de distillation une coupe C5
- 30 enrichie en oligomères.

Par zone de rectification, on entend une zone située au-dessus du niveau d'alimentation en charge de la colonne de distillation.

- 35 Par zone d'épuisement, on entend une zone située au-dessous du niveau d'alimentation en charge de la colonne de distillation.

La charge peut être un effluent de vapocraquage qui contient en majorité des hydrocarbures de 4 à 5 atomes de carbone par molécule et de préférence une majeure partie d'hydrocarbures à 4 atomes de carbone.

5

Cette charge selon l'invention peut contenir au moins 20 % poids de butadiènes et de préférence au moins 50 % poids dans la coupe C4 seule. Par ailleurs, elle contient généralement au plus 20 % poids de composés acétyléniques, avantageusement au plus 5 % et de préférence au plus 2,5 % poids.

10

Selon une caractéristique de l'invention, le débit de soutirage peut être au plus égal à deux fois celui de la charge introduite dans la colonne, avantageusement au plus égal à 1,5 fois celui de la colonne. C'est en soutirant de la zone d'épuisement un débit de fluide liquide sensiblement égal à celui de la charge introduite dans la colonne que l'on obtient les

15

meilleurs résultats.

Selon une caractéristique particulièrement avantageuse du procédé, la charge peut être introduite à un niveau correspondant sensiblement au milieu de la colonne de distillation, le niveau de soutirage latéral peut être situé en dessous dudit milieu de la colonne à une

20

hauteur correspondant à moins de cinq plateaux théoriques et on recycle l'effluent d'hydrogénation au-dessus du milieu de la colonne, à un niveau correspondant au plus à la hauteur des cinq premiers plateaux théoriques.

25

On pourra déterminer par des mesures chromatographiques appropriées le rapport des concentrations des composés acétyléniques sur butadiène et soutirer latéralement le fluide lorsque ce rapport, sur le plateau considéré de la colonne, est sensiblement le plus élevé et avantageusement supérieur à celui de la charge.

30

Au niveau de la réinjection du produit de la réaction d'hydrogénation, il est avantageux de réinjecter ce flux le plus haut possible dans la colonne par rapport au niveau de soutirage afin de créer un reflux interne dans la colonne et donc d'augmenter son pouvoir de séparation.

35

L'augmentation de température liée à l'hydrogénation est en général faible car la quantité de produits hydrogénés est très faible. Néanmoins, il peut être avantageux de contrôler l'exothermicité de l'étape d'hydrogénation et la température de l'effluent d'hydrogénation en

amont du niveau de recyclage dans la zone de rectification de la colonne, d'autant plus qu'il est préférable de réintroduire le fluide en haut de la colonne à une température sensiblement égale à celle du plateau de réintroduction, de façon à ne pas perturber la colonne de distillation.

5

Les conditions opératoires de la colonne de distillation sont habituellement les suivantes :

- Nombre de plateaux théoriques : 20 à 50, de préférence 35 à 45
- Pression absolue : 4 à 10 bar (1 bar = 10^5 Pa)
- Température de tête : 25 à 70 °C, de préférence 30 °C à 50 °C
- 10 - Température de fond : 80 à 150 °C, de préférence 90 °C à 125 °C

On opère, en règle générale, le réacteur d'hydrogénation dans les conditions suivantes :

- Pression absolue : 2 à 70 bar (1 bar = 10^5 Pa), de préférence 5 à 15 bar
- Température : 30 à 60 °C, de préférence 35 à 45 °C
- 15 - Vitesse spatiale 3 à 10 h⁻¹, de préférence 4 à 8 h⁻¹.

La vitesse spatiale représente le volume de catalyseur divisé par le volume liquide de charge fraîche mesuré à 15 °C.

- Rapport H₂/composés acétyléniques (mole/mole) : 0,5 – 3, de préférence 1,0 à 1,1
- 20 - Catalyseur : soit le nickel ou une masse de captation contenant du cuivre, soit un métal noble du groupe VIII, de préférence le palladium, stabilisé par au moins un métal Au, Ag, Sn, par exemple, dans une proportion de 0,01 à 1 % poids de métal par rapport au poids total du catalyseur. Ledit rapport H₂/composés acétyléniques sera ajusté en fonction des spécifications requises pour l'effluent de tête de la colonne de distillation.

25

L'invention sera mieux comprise au vu de la figure suivante, illustrant un mode de réalisation préféré de manière schématique.

- 30 - Une charge 1 hydrocarbonée comprenant une coupe C4 issue d'un vapocraqueur et contenant 50 % environ de butadiènes et 1 à 2 % par rapport à la coupe C4 seule de composés acétyléniques est introduite dans une colonne 2 de distillation appelée debutaniseur. Cette colonne comprenant environ 40 plateaux théoriques, la charge est introduite au niveau du 20^e plateau. En tête de colonne, on récupère par une ligne 3 la fraction C4 contenant du butadiène et environ 1000 ppm de composés acétyléniques. Une
- 35 - partie de cette fraction est réintroduite après condensation 4 et séparation 16, sous forme de

reflux 5 en tête de colonne tandis que l'autre partie est récupérée par une ligne 6 pour un traitement ultérieur, une extraction par solvant par exemple.

5 Au niveau du 23^e plateau de la colonne, on soutire latéralement par une ligne 7 un fluide liquide dont le rapport des concentrations composés acétyléniques/butadiène est sensiblement le plus élevé de la colonne en tenant compte de la dilution d'un facteur 2 par le produit de la réaction, par exemple égal à 0,027 mol/mol.

10 Ce fluide est introduit dans au moins un réacteur 8 d'hydrogénation alimenté en hydrogène par une ligne 9 dans des conditions de pression partielle qui correspondent sensiblement à la stoechiométrie de l'hydrogénation des composés acétyléniques. Ce réacteur contient un lit fixe à écoulement descendant (introduction par le haut du réacteur de la charge liquide) de catalyseur d'hydrogénation qui peut être du palladium stabilisé par de l'or sur un support d'alumine gamma. L'effluent d'hydrogénation est recueilli par une ligne 10, refroidi dans un
15 échangeur 11 et recyclé dans le 4^e plateau théorique, par exemple de la zone de rectification de la colonne, à une température sensiblement égale à celle de ce 4^e plateau.

20 Cet effluent contient notamment les composés oléfiniques présents initialement dans la charge, les butadiènes qui n'ont sensiblement pas été hydrogénés ainsi que les oligomères produits dans la zone d'hydrogénation. Ces composés oligomères qui sont des produits lourds sont recueillis en fond de colonne par une ligne 13 ainsi que les hydrocarbures à 5 atomes de carbone par molécule de la charge. Une partie est utilisée pour être introduite dans un rebouilleur 14 et recyclée en bas de la colonne par une ligne 15.

25 Les exemples suivants illustrent l'invention.

Exemple 1

30 Une charge C4 + C5 de vapocraquage dont la composition est décrite dans le tableau 1 est introduite dans le dispositif décrit selon la figure, à sa température de bulle.

TABLEAU 1

Phase Pourcentages massiques	Charge Liquide	C4 Coupe de tête Liquide	C5 Coupe de fond Liquide
PROPANE	0,01	0,01	-
PROPADIENE	0,01	0,01	-
PROPYNE	0,02	0,02	-
IBUTANE	0,27	0,38	-
ISOBUTENE	13,66	19,22	-
IBUTENE	9,06	14,40	0,01
1,3BUTADIENE	32,52	44,51	0,04
NBUTANE	3,53	4,96	0,02
TRANS2BUTENE	4,26	6,66	0,06
CIS2BUTENE	2,00	3,11	0,10
VAC	0,73	0,03	0,05
IBUTYNE (ETAC)	0,20	0,07	0,06
1,2BUTADIENE	0,40	0,31	0,15
ISOPENTANE	1,67	0,44	4,68
2METHYL1BUTENE	3,21	0,73	9,27
ISOPRENE	9,52	1,86	28,23
PENTANE	3,33	0,62	9,96
TRANS2PENTENE	1,43	0,26	4,29
PENTADIENE	3,33	0,44	10,39
CYCLOPENTADIENE	9,76	1,81	29,18
CYCLOPENTENE	0,48	0,07	1,49
CYCLOPENTANE	0,60	0,07	1,89
1,5ETHYLCYCLOHEXADIENE	-	-	0,10
1,2,3TRIMETHYLINDENE	-	-	0,02

- 5 Le niveau d'alimentation de la charge dans la colonne, le niveau de soutirage latéral et le niveau de recyclage de l'effluent hydrogéné sont habituellement choisis afin d'obtenir 1000 ppm poids d'acétyléniques dans la coupe C4 tout en minimisant la perte en butadiène 1,3. Cette charge est introduite au niveau du 20^e plateau théorique de la colonne.

La colonne a pour but de séparer la coupe C4 des autres hydrocarbures.

Les conditions opératoires de la colonne ont été fixées aussi proches que possible de celles d'une colonne industrielle. C'est-à-dire :

- 5 Nombre de plateaux théoriques : 40 (50 à 60 plateaux réels).
 Pression de service : 5 bar abs en tête, 5.3 bar abs en fond.
 Température de service : 45 °C en tête, 95 °C en fond.

Les spécifications de la colonne sont les suivantes :

- 10 - Taux de reflux massique liquide/distillat = 1,2
 - Teneur en C4 dans la coupe C5 : 0,5 %

Alimentation au point de bulle (56 °C), Pression = 6 bar abs, débit = 30 T/h.

- 15 On soutire latéralement au niveau du 23^e plateau théorique un effluent liquide dont le rapport composés acétyléniques/butadiènes est égal à 0,027 mol/mol. Le débit de soutirage est égal au débit de la charge.

Cet effluent est introduit dans le réacteur d'hydrogénation catalytique qui est opéré dans les conditions suivantes, en présence d'hydrogène :

- 20 Pression absolue : 5 bar
 Température : 40 °C en entrée
 Vitesse spatiale : 4 h⁻¹
 Débit d'hydrogène : 30 kg/h

Catalyseur = Palladium 2000 ppm et Or 800 ppm (LD 277[®] Procatalyse)

- 25 L'effluent d'hydrogénation est recyclé dans la zone de rectification de la colonne au niveau du 4^e plateau théorique. Les hydrocarbures en C5 ainsi que les oligomères produits lors de la réaction d'hydrogénation sont en majeure partie récupérés en fond de colonne.

- 30 En tête de colonne, on récupère les hydrocarbures en C4 dont la composition est donnée dans le tableau 1 (coupe de tête) tandis qu'en fond de colonne, on récupère une coupe C5 contenant des oligomères.

Taux de conversion : le taux de conversion d'un produit représente la quantité de produit (en masse) qui a disparu.

Ex. : Taux de conversion du VAC = 0,95, calculé selon la relation :

35

$$1 - (\text{Masse de VAC})_{\text{après réaction}} / (\text{Masse de VAC})_{\text{avant réaction}} = 0,95$$

C'est le taux de conversion observé.

Pertes en butadiène : les pertes en butadiène représentent la quantité de butadiène qui n'est pas récupérée en tête de colonne, c'est-à-dire le butadiène qui est hydrogéné en butène au niveau du réacteur plus le butadiène qui est perdu en fond du débutaniseur dans la coupe

5 C5.

Les pertes en butadiène 1,3, l'isomère à intérêt commercial, sont de 2,7 % tandis que la teneur en composés acétyléniques dans la coupe de tête est de 1000 ppm, ce qui correspond à un taux de conversion du composé vinylacétylène de 0,95.

10 Exemple 2 : (comparatif)

On reprend l'exemple 1 dans des conditions identiques mais au lieu de soutirer partiellement un effluent de la colonne, de la zone d'épuisement vers la zone de rectification, on le soutire de la zone de rectification (10^e plateau) et on recycle l'effluent dans la zone de rectification

15 (7^e plateau). Le débit de soutirage est fixé à 20 T/h, le taux de conversion du VAC à 0,9.

Dans cette configuration, la teneur en composés acétyléniques dans la coupe C4 recueillie en tête est d'environ 3000 ppm et les pertes en butadiène sont d'environ 2 %.

Exemple 3 : (comparatif)

20

On reprend l'exemple 1 dans des conditions identiques mais au lieu de soutirer partiellement un effluent de la colonne, de la zone d'épuisement vers la zone de rectification, on le soutire de la zone d'épuisement (35^e plateau) et on le recycle après hydrogénation au 32^e plateau, dans la zone d'épuisement.

25 La teneur en butadiène à l'entrée du réacteur d'hydrogénation étant très faible (inférieure à 1 %), les pertes sont donc négligeables.

En revanche, la teneur en composés acétyléniques en tête de colonne est très élevée, (supérieure à 8000 ppm). Tous les composés acétyléniques rentrant dans la colonne au niveau de l'alimentation (20^e plateau) et partant dans la zone de tête ne sont pas hydrogénés

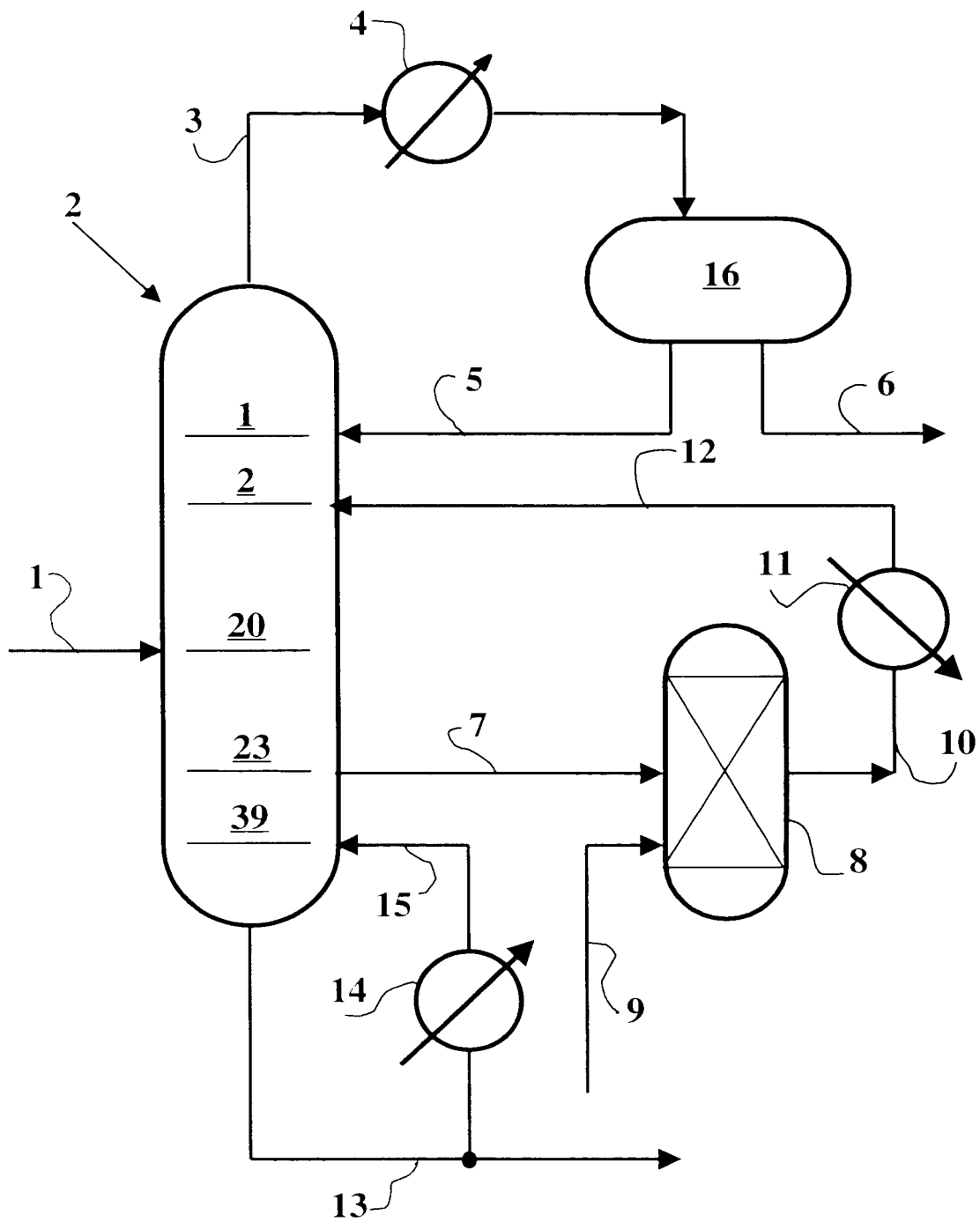
30 par un tel dispositif.

REVENDECATIONS

- 1 – Procédé de traitement d'une charge comportant des hydrocarbures à au moins 4 atomes
5 de carbone par molécule, ladite charge comportant des composés diéniques et
principalement du butadiène ainsi que des composés acétyléniques en proportion
mineure, ledit procédé comportant une étape de distillation de la charge introduite dans
une zone de distillation qui comprend une zone de rectification et une zone d'épuisement
et au moins une étape d'hydrogénation des composés acétyléniques dans au moins une
10 zone d'hydrogénation à au moins un lit catalytique dans des conditions d'hydrogénation
appropriées en présence d'un gaz contenant de l'hydrogène, le procédé étant caractérisé
en ce que l'on soutire latéralement en phase liquide une partie de la charge circulant dans
la zone de distillation enrichie en composés acétyléniques, à la hauteur d'un niveau de
soutirage approprié dans la zone de distillation et de préférence dans la zone
15 d'épuisement, on réalise l'étape d'hydrogénation dans la zone d'hydrogénation qui est
externe à la zone de distillation, on produit un effluent d'hydrogénation appauvri en
composés acétyléniques et enrichi en oligomères et on recycle ledit effluent
d'hydrogénation dans la zone de rectification, le procédé étant en outre caractérisé en ce
que l'on récupère en tête de la zone de distillation une coupe C4 comportant
20 sensiblement tout le butadiène et appauvrie en composés acétyléniques et en fond de la
zone de distillation une coupe C5 enrichie en oligomères.
- 2 – Procédé selon la revendication 1 dans lequel la charge est un effluent de vapocraquage
qui contient en majorité des hydrocarbures de 4 à 5 atomes de carbone par molécule et
25 de préférence une majeure partie d'hydrocarbures à 4 atomes de carbone.
- 3 – Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel la teneur en butadiènes dans
la charge est au moins égale à 20 % poids et de préférence égale à 50 % poids.
- 30 4 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la charge contient au plus
20 % poids de composés acétyléniques, avantageusement au plus 5 % et de préférence
au plus 2,5 %.
- 5 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le débit de soutirage est au
35 plus égal à deux fois celui de la charge, avantageusement au plus égal à une fois et

demie le débit de la charge et de préférence sensiblement égal à celui de la charge introduite dans la zone de distillation.

- 5 6 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel la charge est introduite à un niveau correspondant sensiblement au milieu de la colonne de distillation, le niveau de soutirage latéral est situé en dessous dudit milieu de la colonne à une hauteur correspondant à moins de cinq plateaux théoriques et on recycle l'effluent d'hydrogénation au-dessus du milieu de la colonne, à un niveau correspondant au plus à la hauteur des cinq premiers plateaux théoriques.
- 10 7 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel le rapport des concentrations composés acétyléniques / butadiènes au niveau du soutirage latéral est sensiblement le plus élevé.
- 15 8 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel les conditions opératoires de la zone de distillation sont les suivantes :
 - Nombre de plateaux théoriques : 20 à 50, de préférence 35 à 45
 - Pression absolue : 4 à 10 bar, de préférence 5 bar
 - Température de tête : 25 à 70 °C, de préférence 30°C à 50 °C
 - 20 Température de fond : 80 à 150 °C, de préférence 90 °C à 125 °C
- 25 9 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel les conditions opératoires dans la zone d'hydrogénation sont les suivantes :
 - Pression absolue : 2 à 70 bar, de préférence 5 à 15 bar
 - 25 Température : 30 à 60 °C, de préférence 35 °C à 45 °C
 - Vitesse spatiale 3 à 10 h⁻¹, de préférence 4 à 8 h⁻¹
 - Rapport H₂ / composés acétyléniques (mole/mole)=0,5 à 3, de préférence 1,0 à 1,1
 - Catalyseur métal noble du groupe VIII, de préférence le palladium ; 0,01 à 1 % poids stabilisé par au moins un métal du groupe formé par Au, Ag, Sn.
 - 30
- 10 – Procédé selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel on contrôle la température de l'effluent d'hydrogénation en amont du niveau de recyclage dans la zone de rectification de la colonne de distillation.





In re application of

Mathieu PINAULT et al.

Serial No.: 10/024,500

Filed: December 21, 2001

For: PROCESS FOR TREATMENT OF C4 HYDROCARBONS
THAT COMPRISE BUTADIENE AND ACETYLENE
COMPOUNDS THAT COMPRISE STAGES FOR ...

Docket No.: PET-1975